

## ⑫ 公開特許公報 (A)

平3-243688

⑬ Int. Cl.

C 09 K 13/08  
C 30 B 35/00  
H 01 L 21/302  
21/304

識別記号

3 4 1

府内整理番号

7043-4H  
7158-4G  
8122-5F  
8831-5F

⑭ 公開 平成3年(1991)10月30日

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全3頁)

⑮ 発明の名称 フッ化塩素ガスによる SiO<sub>x</sub>のクリーニング方法

⑯ 特 願 平2-40489

⑯ 出 願 平2(1990)2月21日

⑰ 発明者 毛 利 勇 山口県宇部市草江1丁目2-13

⑰ 発明者 小林 義幸 山口県宇部市東小羽山町4丁目5-2

⑰ 出願人 セントラル硝子株式会社 山口県宇部市大字沖宇部5253番地

⑰ 代理人 弁理士 坂本 栄一

## 明細書

## 1. 発明の名称

フッ化塩素ガスによる SiO<sub>x</sub>のクリーニング方法

## 2. 特許請求の範囲

(1) ClF, ClF<sub>3</sub>, ClF<sub>5</sub> のうち、少なくとも1種以上を含有するフッ化塩素ガスを SiO<sub>x</sub> (1 ≤ x < 2) と接触させることを特徴とするフッ化塩素ガスによる SiO<sub>x</sub> のクリーニング方法。(2) 請求項(1)記載のフッ化塩素ガスによる SiO<sub>x</sub> のクリーニング方法において、室温以上でフッ化塩素の分圧が 50 torr 以上でかつ空塔速度が 20 cm/min 以上の条件による流速方式で行うことを特徴とするフッ化塩素ガスによる SiO<sub>x</sub> のクリーニング方法。(3) 請求項(1)記載のフッ化塩素ガスによる SiO<sub>x</sub> のクリーニング方法において、100 °C 以上でかつフッ化塩素の分圧が 760 torr 以上の条件による静置方式で行うことを特徴とするフッ化塩素ガスによる SiO<sub>x</sub> のクリーニング方法。

## 3. 発明の詳細な説明

## 【産業上の利用分野】

本発明は、単結晶シリコン製造装置内等に発生する SiO<sub>x</sub>組成の堆積物または付着物を、フッ化塩素系のガスを用いてクリーニングする方法に関するものである。

## 【従来技術】

従来より半導体製造等の薄膜形成プロセス、すなわち CVD、真空蒸着、PVD、シリコンエピタキシー等においては、薄膜を形成すべき目的物のみでなく装置部部材、各種治具等にも多量の堆積物、付着物が生成することが知られているが、シリコンの単結晶を製造する装置においても容器からの由来と考えられる酸素により、同様に必ずしも組成のはっきりしない SiO<sub>x</sub>組成の堆積物や付着物が生成する。

従来は、上記 SiO<sub>x</sub>組成の堆積物を除去する手段としてアルカリ等による洗浄しか有効でないとされており、アルカリ溶液を使用した湿式のクリーニング法が実施されていた。

しかし、アルカリ等による洗浄においては長期

間装置を停止する必要があるほか操作が煩雑で、装置、治具自体が損傷を受けやすいという問題点があった。

【問題点を解決するための具体的手段】

本発明者らは従来法の問題点に鑑み観察検討の結果、上記堆積物の除去にフッ化塩素ガスが有効であることを見出し、本発明に到達したものである。

すなわち本発明は、 $\text{ClF}_3$ 、 $\text{ClF}_5$ 、 $\text{ClF}_7$ のうち、少なくとも1種以上を含有するフッ化塩素ガスを $\text{SiO}_x$  ( $1 \leq x < 2$ ) と接触させることを特徴とするフッ化塩素ガスによる $\text{SiO}_x$ のクリーニング方法、および上記方法において室温以上でフッ化塩素の分圧が50 torr以上でかつ空塔速度が20cm/min以上との条件による流通方式で行うこと、もしくは100°C以上でかつフッ化塩素の分圧が760 torr以上の条件による静置方式で行うことを特徴とするフッ化塩素ガスによる $\text{SiO}_x$ のクリーニング方法を提供するものである。

本発明でクリーニングの対象となる化合物は、

完全な  $\text{SiO}_2$  とは異なる  $\text{SiO}_x$  ( $1 \leq x < 2$ ) 組成の珪素酸化物である。この化合物は、黄かっ色ではっきりした結晶性を示さず、X線分析による観察でもXが2に近くなるに従いクリストバライトのプロードなピークが観察されるだけであるが、これらの組成物は  $\text{SiO}_2$  が部分的に酸化されたものだと考えられる。

本発明で使用するガスは、 $\text{ClF}_3$ 、 $\text{ClF}_5$ 、 $\text{ClF}_7$ であり、これらは単独で使用しても、2種以上を混合して使用してもよいが、 $\text{ClF}_3$ を単独で使用するか、または主成分として使用するのが好ましい。また、これらフッ化塩素ガスはそのまま装置内に導入してクリーニングを行ってもよいが、窒素、アルゴン、ヘリウム等の不活性ガスで希釈して用いてもよい。

クリーニングの方法としては、一定の温度、流速で装置内にガスを流通させるいわゆる流通方式か、または装置内に上記ガスを封入して一定の温度に保ついわゆる静置方式かの二つの方法をとることができる。

本発明でクリーニングガスと堆積物の反応は、フッ化塩素により $\text{SiO}_x$ 組成物が分解されて、Siのハロゲン化物と酸素が発生する反応であると考えられるが、一旦発生した酸素が気相中または固相中のいずれかを通過して拡散し、非常にエッティングされにくい  $\text{SiO}_2$  に変化する場合があるため、反応の条件を検討する必要がある。

すなわち、フッ化塩素ガスが一定以上の濃度で常にクリーニング材料表面に供給される必要があり、流通方式でクリーニングを行う場合は、フッ化塩素ガスの圧力が50 torr以上でかつその空塔速度が20cm/min以上であれば室温でガス化反応は進行し、完全にクリーニングを行うことができる。

室温においてフッ化塩素ガスの圧力が50 torrより低いか、または空塔速度が20cm/min未満の場合は、最初はガス化反応が進行するが、次第に表面が  $\text{SiO}_2$  に変化し、反応は停止してしまうため、温度をさらに上げる必要がある。しかし、反応の温度が上がるに従い、必要なフッ化塩素ガスの圧力または空塔速度も低下する。

一方、フッ化塩素ガスを装置内に封入する静置方式においては、材料表面にフッ化塩素ガスが供給されにくいためガス圧力および反応温度を高く設定する必要があり、温度100°C以上でかつフッ化塩素分圧760 torr以上で初めてガス化反応が進行する。上記条件を満たさない場合は、 $\text{SiO}_2$  が生成し、反応は進行しない。ただし、温度が上がるに従い、必要なフッ化塩素ガスの圧力は低下していく。

上記した条件では露点温度が余り高くないため、装置材料は殆ど腐食せず、装置自体を傷つけることなしにクリーニングを行うことができる。

このように、前記したような条件を設定することにより、従来ガスによる乾式クリーニングが難しいとされていた $\text{SiO}_x$ 組成の堆積物を、フッ化塩素ガスを用いてクリーニングできるものである。

【実施例】

以下、実施例により本発明を詳細に説明する。

実施例1～5、比較例1、2

シリコン単結晶製造装置内で発生した $\text{SiO}_x$ 組成

( $x = 1.3$ ) の堆積物を採取したもの 0.2 g をニッケル製の容器に入れ、この容器をバイレックスガラス管（直徑 50mm、長さ 700mm）内に設置した。

但し、実施例 6 だけは  $SiO_x$  の組成は ( $x = 1.7$ ) である。次に、ガラス管の両端は、SUS316 製でガスが導入できるように導入口を有する金属製容器で密封されている。このガラス管の周囲に管状電気炉を設け、反応温度を任意に設定できるようにした。

次に、 $ClF_3$  ポンベと Ar ポンベからガラス管内に混合ガスが導入できるようガス管を設置し、出口より排気ポンプで排気しながら所定の圧力、流量で  $ClF_3$  ガス単独かまたは Ar との混合ガスをガラス管に導入し、2 時間反応を行った。結果を第 1 表に示す。

この結果より、室温でも  $ClF_3$  の分圧が 50 torr 以上、流量が 20 cm<sup>3</sup>/min 以上であれば、サンプルを完全にガス化させ、クリーニングできることがわかる。

(以下余白)

第 1 表

実施例 比較例	反応温度 (°C)	全圧 (torr)	$ClF_3$ 分圧 (torr)	$ClF_3$ 空塔速度 (cm/min)	反応状態
実施例 1	室温	260	78	20	完全に反応・ガス化
2	室温	260	130	20	〃
3	室温	260	260	50	〃
4	室温	50	50	20	〃
5	室温	160	160	20	〃
6	室温	50	50	20	〃
比較例 1	室温	40	40	20	反応が途中で停止 表面にシリカ生成
2	室温	260	45	20	〃

実施例 7 ~ 11、比較例 3、4

実施例 1 ~ 6 と同じ装置を使用し、同じ組成の  $SiO_x$  ( $x = 1.3$ ) を使用してクリーニングを実施したが、ガラス管の出口はバルブを閉じ、所定の圧力になるよう  $ClF_3$  単独または Ar との混合ガスを封入して 2 時間保ち、反応状態をチェックした。結果を第 2 表に示す。この結果より、温度が 100 °C 以上、分圧が 760 torr 以上であればガス化が進行し、クリーニングできることがわかる。

第 2 表

実施例 比較例	反応温度 (°C)	全圧 (torr)	$ClF_3$ 分圧 (torr)	反応状態
実施例 7	100	760	760	完全に反応・ガス化
8	130	500	500	〃
9	200	380	380	〃
10	300	140	140	〃
11	300	380	160	〃
比較例 3	室温	760	430	反応が途中で停止 表面にシリカ生成
4	100	300	300	〃

#### [発明の効果]

フッ化塩素をクリーニングガスとして  $SiO_x$  をクリーニングする方法において、流通方式では室温以上でフッ化塩素の分圧が 50 torr 以上かつ空塔速度が 20 cm/min 以上の条件で、静置方式では 100 °C 以上でかつフッ化塩素の分圧が 760 torr 以上の条件で反応させることにより、 $SiO_x$  を完全にガス化、クリーニングでき、本発明の方法により、シリコンの単結晶製造装置等で発生する  $SiO_x$  組成の

化合物を極めて良好に取り除き、クリーニングすることができる。

特許出願人 セントラル硝子株式会社  
代理人 弁理士 坂本栄一